



TITLE:

# Studies on Utilization of Pyrrole-Based Structurally Rigid Transition Metal Complexes for Catalysis( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Maeda, Kazuki

---

CITATION:

Maeda, Kazuki. Studies on Utilization of Pyrrole-Based Structurally Rigid Transition Metal Complexes for Catalysis. 京都大学, 2020, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22453>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2021-03-23に公開; 許諾条件により要旨は2020-06-23に公開; Adapted with permission from Org. Lett. 2019, 21, 2593–2596. Copyright © 2019 American Chemical Society. Adapted with permission from Org. Lett. 2015, 17, 5284–5287. Copyright © 2015 American Chemical Society. Adapted with permission from Chem. Lett. 2018, 47, 532–535. Copyright © 2018 The Chemical Society of Japan. Adapted with permission from Eur. J. Org. Chem. 2019, 4613–4616. Copyright © 2019 John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center (License Number 4731180511422).

京都大学	博士（工学）	氏名	前田 和輝
論文題目	Studies on Utilization of Pyrrole-Based Structurally Rigid Transition Metal Complexes for Catalysis (ピロール骨格に基づく構造的に剛直な遷移金属錯体の触媒反応への利用に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>テトラピロール骨格の<math>\pi</math>共役系に基づく平面構造を有する、構造的に剛直な遷移金属錯体、鉄ポルフィリン錯体ヘムおよびコバルトコリン錯体コバラミンは、あらゆる生命に必須な因子として重要な機能を担っている。それらの機能の中で、錯体構造の剛直性は、錯体構造の不変性に伴う各素反応のエネルギー障壁の低下、軸方向に制限された反応場での選択的反応、および<math>\pi</math>共役系との相互作用を利用した安定化といった点で効率的な機能発現に寄与している。これら生体内における優れた機能を基に、剛直な遷移金属錯体を合成化学的に利用しようとする研究は広く行なわれてきており、剛直性に起因する錯体の特性を理解することは、より広範な触媒反応系への展開に向けて不可欠である。本論文は、金属ポルフィリン錯体を中心とした、ピロール骨格に基づく平面構造を有する剛直な遷移金属錯体に関して、触媒反応への利用に向けた研究を行ない、錯体構造の剛直性によってもたらされる特徴的な反応性および挙動について、明らかにした結果をまとめたものである。本論文は全5章から構成されている。</p> <p>第1章では、三価のカチオン性鉄ポルフィリンをルイス酸触媒とした、<i>N</i>-トシルアジリジンとアルデヒドの高ジアステレオ選択的[3 + 2]環化付加反応について述べられている。この反応では、触媒の中心金属をクロムやコバルトに変更すると、鉄と比して収率の低下は見られたものの、ジアステレオ選択性は高いままであった。このことから、剛直な金属ポルフィリン錯体の、軸方向の制限された反応場が、環化の段階において効果的な立体環境を提供していることが明らかとなった。</p> <p>第2章では、アルデヒドと <i>N</i>-トシル-<math>\alpha</math>, <math>\beta</math>-不飽和イミンの脱水型[4 + 2]環化付加反応による非対称置換 1,4-ジヒドロピリジンの合成について詳述されている。この反応には、エノール化しやすく、自己反応性が高いアルデヒドを基質として用いたが、四価のカチオン性ルテニウムポルフィリンをルイス酸触媒としたことにより、アルデヒド間での多量化反応を抑え、高収率で目的物を得ることが出来た。このことは、制限された反応場を用いることによって、アルデヒドのキレーションを抑制し、更に、中心金属と対アニオンとの組み合わせによりルイス酸性を適切にチューニングすることで、イミンの選択的な活性化が可能となったことを示している。これによって、剛直な錯体構造が、効果的なルイス酸触媒反応場となっていることを示すことが出来た。</p> <p>第3章では、カチオン性金属ポルフィリン錯体調製の際に用いていた一価の銀塩が、二価のニッケルポルフィリンと錯形成することを見いだし、この銀錯体について行なった各種分析結果について述べられている。具体的には、紫外-可視吸収分光、およびX線吸収分光測定により、この錯体が、電子豊富なニッケルポルフィリンの<math>\pi</math>共役系と銀塩との電荷移動相互作用を駆動力として生じていることを明らかにした。また、2,6-ジメチル-<math>\gamma</math>-ピロンを<math>\sigma</math>ルイス塩基のモデル化合物とし、ニッケルポルフィリン-銀錯</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	前田 和輝
<p>体との混合溶液について、CO 伸縮振動を赤外分光法によって測定することにより、この銀錯体においては、<math>\gamma</math> ピロンの銀への配位が促進されていることが示された。この事実は、電荷移動相互作用によるニッケルポルフィリンの銀への <math>\pi</math> 配位が、<math>\sigma</math> ルイス酸性を示す銀の直線型の配位構造を安定化することで、銀への配位を効率化しているためだと推測される。</p> <p>第 4 章では、コバルトポルフィリンを触媒とした、熱的過程による原子移動型ラジカル付加機構を経る、末端オレフィンのクロロトリフルオロメチル化について報告されている。その他の触媒との比較により、本反応が、剛直な構造によって促進されるコバルト二価三価の可逆過程と、官能基トランスファー能とによって効率的に達成されていることが示された。また、これらの特性を用いることにより、従来法では反応し得るアリアルブROMAIDなどを損なうことなく目的の反応が選択的に進行し、更に、生物活性アルカロイド誘導体へのトリフルオロメチル基の導入が可能となった。</p> <p>第 5 章では、剛直な平面配位子、ビスメチルピリジルイミノイソインドールをジスルフィド結合によって分子内架橋した新規環状配位子の合成を行ない、その遷移金属錯体において、構造の剛直性によってもたらされるジスルフィド部位の化学的挙動に関して詳述されている。具体的には、調製した二価のコバルトのジスルフィド錯体は、シクロオクテン存在下に、硫黄原子が一つ脱離して縮環したチオエーテル錯体を与える一方、二価の鉄ジスルフィド錯体は、同一の条件下においても縮環反応は進行せず、安定にジスルフィド構造を保つことが明らかとなった。各錯体の単結晶構造解析により、コバルト錯体での縮環反応が、イオンサイズの小さいコバルトに対しての配位環境の適合を駆動力に進行していることが推定された。また、鉄のジスルフィド錯体に関しては、サイクリックボルタンメトリーを用いた検討により、鉄中心での一電子酸化に伴って、ジスルフィド結合の開裂を伴う構造変化が生じることが示唆された。この構造変化の妥当性は、量子化学計算によっても支持され、この挙動も、三価の鉄中心への配位環境の適合を駆動力として進行しているものと推定される。</p> <p>以上のように、本論文では、金属ポルフィリンを始めとした、ピロール骨格を有する剛直な遷移金属錯体に関して研究し、剛直な構造によって達成された触媒活性および挙動についてまとめられている。本論文研究で得られた成果は、新規化合物の合成手法の開発、新規触媒系の確立、および新規配位子の創成に及んでおり、剛直な遷移金属錯体の触媒利用に向けた基礎的な知見を与えるだけにとどまらず、実用上も貢献し得るものである。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属ポルフィリンを中心に、ピロール骨格に基づく剛直な構造を有する遷移金属錯体に関して、剛直性によってもたらされる特性を理解し触媒反応へと展開すべく研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. *N*-トシルアジリジンとアルデヒドの[3 + 3]環化付加反応において、三価のカチオン性鉄ポルフィリン錯体が優れた触媒であることを見出した。また、生成物の高いジアステレオ選択性の発現において、剛直なポルフィリン錯体の制限された反応場が効果的な立体環境を提供していることを明らかにした。
2. 四価のカチオン性ルテニウムポルフィリンを触媒とした *N*-トシル- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和イミンの脱水型[4 + 2]環化付加反応による新たな1,4-ジヒドロピリジン合成法を開発した。この中で、剛直なポルフィリン錯体の制限された反応場によるイミンの選択的活性化が、本反応の効率的な進行において重要であることを示した。
3. ニッケルポルフィリンの剛直な構造を形づくる $\pi$ 共役系と、一価の銀塩とが電荷移動相互作用によって錯形成することを分光学的手法によって確認し、その効率的な $\sigma$ ルイス酸性を赤外分光法によって明らかにした。
4. 熱的過程による原子移動型ラジカル付加機構での末端オレフィンのトリフルオロメチル化においてコバルトポルフィリンが優れた触媒であることを見いだした。この際、剛直な構造によって促進されるコバルト二価三価の可逆過程と官能基トランスファー能とによって、多様な官能基を有する基質に対しても官能基選択的にトリフルオロメチル基を導入可能であることを示した。
5. 剛直な構造をジスルフィド結合によって分子内架橋した新規環状配位子を設計、合成し、二価コバルトのジスルフィド錯体において、コバルト中心へのサイズの適合と平面性の獲得を駆動力とした縮環反応が穏和な条件で進行することを見いだした。また、二価の鉄のジスルフィド錯体においては、鉄中心での一電子酸化に伴いジスルフィド結合の開裂を伴う構造変化が生じることを示唆する結果を得た。

以上のように、本論文は、生体模倣に端を発する剛直な錯体構造の利用に関して、錯体構造の剛直性が、触媒活性および反応性において多面的に寄与していることを基礎的な知見として示したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 令和2年 6月 23日以降